

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



GQ

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/48		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/47281 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02866 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juni 1997 (03.06.97)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 23 383.6 12. Juni 1996 (12.06.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAHRE, Jörg [DE/DE]; Grazer Strasse 48, D-40789 Monheim (DE). ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31, D-41352 Korschenbroich (DE). KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstrasse 29, D-40723 Hilden (DE).			
(54) Title: USE OF FATS TO REPLACE SILICONE IN THE PRODUCTION OF COSMETIC AND/OR PHARMACEUTICAL PREPARATIONS			
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FETTSTOFFEN ALS SILICONERSATZ ZUR HERSTELLUNG VON KOSMETISCHEN UND/ODER PHARMAZEUTISCHEN ZUBEREITUNGEN			
(57) Abstract			
The proposal is the use of fats to replace silicone in the production of cosmetic or pharmaceutical preparations, selected from the group formed by (a) dialkyl ethers, (b) dialkyl cyclohexanes, (c) guerbet alcohols, (d) guerbet carbonates, (e) ester oils, (f) polyol polyhydroxy stearates and/or (g) hydroxycarboxylic acid esters. By comparison with silicones, oily substances give at least comparatively good results with regard to feel and gloss without building up on the skin and hair.			
(57) Zusammenfassung			
Als Siliconersatz für die Herstellung von kosmetischen bzw. pharmazeutischen Zubereitungen werden Fettstoffe vorgeschlagen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von (a) Dialkylethern, (b) Dialkylcyclohexanen, (c) Guerbetalkoholen, (d) Guerbetcarbonaten, (e) Esterölen, (f) Polyolpolyhydroxystearaten und/oder (g) Hydroxycarbonsäureestern. Im Vergleich zu Siliconen werden mit den Ölkörpern bezüglich Griff und Glanz mindestens vergleichbar gute Ergebnisse erzielt, ohne daß sich die Stoffe auf Haut und Haaren anreichern.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SK	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von Fettstoffen als Siliconersatz zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von ausgewählten Fettstoffen als Ersatz für Silicone bei der Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Stand der Technik

Silicone werden in der Haut- und Haarkosmetik als Additive zur Beeinflussung von Griff und Glanz eingesetzt. Nachteilig hierbei ist jedoch der sogenannte „build-up“-Effekt. Hierunter ist zu verstehen, daß bei wiederholter Anwendung siliconhaltiger Produkte sich auf der Haut oder dem Haar eine Schicht von Polymeren aufbaut, welche durch einfaches Waschen nur schwer zu entfernen ist. Insbesondere beim Haar kann es dabei zu einer Belastung und einer möglichen Beeinträchtigung weiterer Behandlungen wie z.B. beim Wellen oder Färben kommen. Eine Übersicht zum Einsatz von Siliconen in der Kosmetik findet sich beispielsweise von K.Schnurbusch in Seifen-Fette-Öle-Wachse 100, 173, 1974).

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Ersatzstoffe für Silicone zu finden, die sich bei der Anwendung nicht anreichern und dennoch hinsichtlich Griff und Glanz mindestens vergleichbare anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Fettstoffen als Siliconersatz zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, die sich dadurch auszeichnet, daß man Ölkörper einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von

- (a) Dialkylethern,
- (b) Dialkylcyclohexanen,
- (c) Guerbetalkoholen,
- (d) Guerbetcarbonaten,
- (e) Esterölen,
- (f) Polyolpolyhydroxystearaten und/oder
- (g) Hydroxycarbonsäureestern.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die ausgewählten Ölkörper im Vergleich zu Siliconen hinsichtlich Griff und Glanz mindestens vergleichbar gut sensorisch beurteilt werden, ohne daß es auf Haut und Haaren zu einer unerwünschten Anreicherung kommt.

Dialkylether

Dialkylether, die die Komponente (a) bilden, folgen der Formel (I),

 R^1-O-R^2

(I)

in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht. Die Ether können asymmetrisch, vorzugsweise aber symmetrisch aufgebaut sein. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether.

Dialkylcyclohexane

Dialkylcyclohexane, die die Komponente (b) bilden, folgen der Formel (II),



(II)

in der R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und C für einen Cyclohexylrest steht. Typische Beispiele sind Di-n-octylcyclohexan, Di-i-octylcyclohexan und Di-n-stearyl-cyclohexan.

Guerbetalkohole

Guerbetalkohole, die die Komponente (c) bilden, werden vorzugsweise durch basenkatalysierte Eigenkondensation von linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22 und vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen erhalten. Eine Übersicht hierzu findet sich von A.J.O'Lennick in **Soap Cosm.Chem.Spec. (April) 52 (1987)**. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte von technischen Fettalkoholschnitten mit 8 bis 10 bzw. 16 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Guerbetcarbonate

Guerbetcarbonate, die die Komponente (d) darstellen, werden üblicherweise durch vollständige oder partielle Umesterung von Dialkylcarbonaten mit linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen erhalten [vgl. DE-A1 40 40 154 (Henkel)]. Typische Beispiele sind Carbonate, die man durch Umesterung von Dimethylcarbonat bzw. Diethylcarbonat mit Fettalkoholen mit 8 bis 10 bzw. 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Octanol oder Cetarylalkohol erhält.

Esteröle

Unter Esterölen, die die Komponente (e) bilden, sind langkettige, bei Raumtemperatur flüssige Ester der Formel (III) zu verstehen,

R^5CO-OR^6

(III)

in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^6 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Ester der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucäsäure sowie deren technische Mischungen mit Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Esteröle eingesetzt, die in Fettsäure und Fettalkoholkomponente zusammen mindestens 24, vorzugsweise mindestens 30 Kohlenstoffatome und eine Doppelbindung aufweisen. Typische Beispiele sind Oleylerucat, Erucyloleat, Behenyloleat und Cetearyloleat.

Polyolpolyhydroxystearate

Die Polyolkomponente der Polyolpolyhydroxystearate, die die Komponente (f) bilden, kann sich von Stoffen ableiten, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxygruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- Glycerin und Polyglycerin;
- Alkyenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Alkyloligoglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Unter den Stoffen der Komponente (f) kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als be-

sonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche):

Glycerin	: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
Diglycerine	: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
Triglycerine	: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
Tetraglycerine	: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
Pentaglycerine	: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
Oligoglycerine	: ad 100 Gew.-%

Hydroxycarbonsäureester

Als letzte Komponente (g) kommen Ester von Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18, vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Typische Beispiele sind Ester der Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Ricinolsäure und/oder 12-Hydroxystearinsäure mit Methanol, Ethanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Ce-tylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Bevorzugt ist der Einsatz von langketten Hydroxycarbonsäuren, wie Ricinol- und Hydroxystearinsäure mit kurzketten Alkoholen, wie beispielsweise Methanol oder Ethanol oder kurzketten Hydroxycarbonsäuren, wie Milchsäure oder Citronensäure mit langketten Fettalkoholen wie beispielsweise Kokosfettalkohol oder Cetearylalkohol.

Tenside

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die sensorischen Eigenschaften der Fettstoffe durch Abmischung mit nichtionischen Tensiden, vorzugsweise vom Typ der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder Fettsäure-N-alkylglucamide weiter verbessert werden. Dabei ist es möglich, die Fettstoffe und die nichtionischen Tenside im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10, vorzugsweise 25 : 75 bis 75 : 25 und insbesondere 40 : 60 bis 60 : 40 einzusetzen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (IV) folgen,



(IV)

in der R^7 für einen Alkyl- und/oder Alkenylerest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0 301 298 und WO 90/03977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylerest R^7 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auf trennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C₉-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylerest R^7 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachyl-

alkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen nichtionische Tenside dar, die der Formel (V) folgen,



in der R⁸CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fett säurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in **Tens.Surf. Deterg. 25, 8 (1988)**.

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (VI) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (VI) eingesetzt, in der R⁹ für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R⁸CO für den Acylrest der Capron-

säure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearin-säure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkyl-glucamide der Formel (VI), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C_{12/14}-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die Siliconersatzstoffe eignen sich zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, vorzugsweise Haut- und Haarbehandlungsmitteln wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben. Sie können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- Trialkylphosphate;
- Wollwachsalkohole;

- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
- Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylamino-propyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammonium-glycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylinodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methyl-quaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligo-glucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z.B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethyltrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen, die im Sinne der Erfindung jedoch allenfalls in kleinen Mengen mitverwendet werden sollten, sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage. Als Perlglanzwachse können insbesondere Mono- und Difetsäureester von Polyalkylen-

glycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope** wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Verschiedene Haarshampoos mit den erfindungsgemäßen Siliconersatzstoffen (Rezepturen R1 bis R7) bzw. Silicon (Vergleichsrezeptur R8) wurden von einem Panel von 20 Probanden im bekannten Halbseitentest bezüglich Griff und Glanz auf einer Skala von 1 (= angenehmer Weichgriff, brillanter Glanz) bis 5 (= hart, stumpf) beurteilt. Zur qualitativen Bestimmung der Anreicherung der Ölkörper auf dem Haar wurden Haarsträhnen 10mal abwechselnd mit den Testrezepturen behandelt und getrocknet und anschließend verascht. Eine starke Anreicherung von Ölkörpern wurde in Tabelle mit (+) gekennzeichnet, waren nur geringe oder gar keine Anteile an Ölkörpern nachweisbar, ist dies mit (-) gekennzeichnet. Die Ergebnisse stellen Mittelwerte dar.

Tabelle 1
Haarshampoos : Griff und Glanz (Mengenangaben als Gew.-%)

Komponenten	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Sodium Laureth Sulfate					15			
Cocoamidopropyl Betaine					3			
PEG Distearate					3			
Dicaprylyl ether	1	-	-	-	-	-	-	-
Dicaprylyl cyclohexane	-	1	-	-	-	-	-	-
Octyldodecanol	-	-	1	-	-	-	-	-
Octyldodecyl carbonate	-	-	-	1	-	-	-	-
Oleyl erucate	-	-	-	-	1	-	-	-
PEG hydroxystearate	-	-	-	-	-	1	-	-
Oleyl lactylate	-	-	-	-	-	-	1	-
Dimethicone	-	-	-	-	-	-	-	1
NaCl					0,5			
Wasser					ad 100			
Beurteilung Halbseitentest								
- Griff	2	2,5	2,5	1,5	2	1,5	2	2,5
- Glanz	1	1	1,5	2,5	2	2	2	3
- Anreicherung	-	-	-	-	-	-	-	+

In gleicher Weise wurden die erfindungsgemäßen Haarmachbehandlungsmittel R9 bis R15 sowie das Vergleichsprodukt R16 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2
Haarnachbehandlungsmittel : Griff und Glanz (Mengenangaben als Gew.-%)

Komponenten	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16
Cetearylalkohol					3			
Cetrimonium chloride					4			
Glyceryl Stearate					3			
Dicaprylyl ether	1	-	-	-	-	-	-	-
Dicaprylyl cyclohexane	-	1	-	-	-	-	-	-
Octyldodecanol	-	-	1	-	-	-	-	-
Octyldodecyl carbonate	-	-	-	1	-	-	-	-
Oleyl erucate	-	-	-	-	1	-	-	-
PEG hydroxystearate	-	-	-	-	-	1	-	-
Oleyl lactylate	-	-	-	-	-	-	1	-
Dimethicone	-	-	-	-	-	-	-	1
NaCl					0,5			
Wasser					ad 100			
Beurteilung Halbseitentest								
- Griff	2,5	2	1,5	1,5	2,5	1	2,5	3
- Glanz	1	1,5	1	2	2,5	2	2,5	3,5
- Anreicherung	-	-	-	-	-	-	-	+

Die Paneltests zeigen, daß unter Verwendung der erfindungsgemäßen Fettstoffe Zubereitungen erhalten werden, die in der Anwendung auf dem Haar besser als die Vergleichsrezepturen mit Siliconen beurteilt werden und gleichzeitig den Vorteil aufweisen, daß es nicht zu einem „build up-Effekt“ kommt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Fettstoffen als Siliconersatz zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Ölkörper einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von
 - (a) Dialkylethern,
 - (b) Dialkylcyclohexanen,
 - (c) Guerbetalkoholen,
 - (d) Guerbetcarbonaten,
 - (e) Esterölen,
 - (f) Polyoxyhydroxystearaten und/oder
 - (g) Hydroxycarbonsäureestern.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylether der Formel (I) einsetzt,

 R^1-O-R^2

(I)

in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylcyclohexane der Formel (II) einsetzt,

 $R^3-[C]-R^4$

(II)

in der R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und C für einen Cyclohexylrest steht.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Guerbetalkohole einsetzt, die durch Eigenkondensation von linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen erhalten werden.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Guerbet-carbonate einsetzt, die durch vollständige oder partielle Umesterung von Dialkylcarbonaten mit linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen erhalten werden.
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Esteröle der Formel (III) einsetzt,

R^5CO-OR^6

(III)

in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^6 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyglycerin-polyhydroxystearate einsetzt.
8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester von Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen einsetzt.
9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettstoffe zusammen mit nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder Fettsäure-N-alkylglucamide einsetzt.
10. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettstoffe und die nichtionischen Tenside im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10 einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 97/02866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 29 986 A (WELLA) 11 March 1993 see page 1, line 36 - page 2, line 40; claims 1,6 ---	1
X	EP 0 603 078 A (L'OREAL) 22 June 1994 see page 1, line 17 - page 3, line 10; claim 1 ---	1
A	DE 44 20 880 A (WELLA) 21 December 1995 see claim 1 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

8 October 1997

Date of mailing of the international search report

13.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte...inal Application No

PCT/EP 97/02866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4129986 A	11-03-93	NONE		
EP 603078 A	22-06-94	FR 2699403 A		24-06-94
		AT 156009 T		15-08-97
		AU 676505 B		13-03-97
		AU 5251793 A		30-06-94
		CA 2111506 A		19-06-94
		CN 1092972 A		05-10-94
		DE 69312662 D		04-09-97
		HU 66197 A,B		28-10-94
		JP 6234619 A		23-08-94
		PL 301536 A		27-06-94
		US 5449475 A		12-09-95
DE 4420880 A	21-12-95	WO 9534271 A		21-12-95
		EP 0713382 A		29-05-96
		ES 2086287 T		01-07-96
		JP 9501956 T		25-02-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02866

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 29 986 A (WELLA) 11.März 1993 siehe Seite 1, Zeile 36 - Seite 2, Zeile 40; Ansprüche 1,6 ---	1
X	EP 0 603 078 A (L'OREAL) 22.Juni 1994 siehe Seite 1, Zeile 17 - Seite 3, Zeile 10; Anspruch 1 ---	1
A	DE 44 20 880 A (WELLA) 21.Dezember 1995 siehe Anspruch 1 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber noch dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfandnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfandnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

8. Oktober 1997

13.10.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bewilligter Bediensteter

Voyiazoglou, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inten. das Aktenzeichen

PCT/EP 97/02866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4129986 A	11-03-93	KEINE	
EP 603078 A	22-06-94	FR 2699403 A AT 156009 T AU 676505 B AU 5251793 A CA 2111506 A CN 1092972 A DE 69312662 D HU 66197 A,B JP 6234619 A PL 301536 A US 5449475 A	24-06-94 15-08-97 13-03-97 30-06-94 19-06-94 05-10-94 04-09-97 28-10-94 23-08-94 27-06-94 12-09-95
DE 4420880 A	21-12-95	WO 9534271 A EP 0713382 A ES 2086287 T JP 9501956 T	21-12-95 29-05-96 01-07-96 25-02-97